

10/540638

明 細 書

5 ニッケル合金スパッタリングターゲット

技術分野

この発明は、熱的に安定なシリサイド (NiSi) 膜の形成が可能であり、またターゲットへの塑性加工性が良好である、特にゲート電極材料
10 (薄膜) の製造に有用なニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造方法に関する。

背景技術

近年、ゲート電極材料としてシリサイドプロセスによるNiSi膜の利用
15 用が注目されている。ニッケルはコバルトに比べてシリサイドプロセスによるシリコンの消費量が少なくシリサイド膜を形成することができるという特徴がある。また、NiSiはコバルトシリサイド膜と同様に、配線の微細化による細線抵抗の上昇が起り難いという特徴がある。

このようなことから、ゲート電極材料として高価なコバルトに替えて
20 ニッケルを使用することが考えられる。

しかし、NiSiの場合は、より安定相であるNiSi₂へ相転移し易く、界面ラフネスの悪化と高抵抗化する問題がある。また、膜の凝集や過剰なシリサイド化が起り易いという問題もある。

従来、ニッケルシリサイド等の膜を用いるものとして、NiあるいはC
25 o膜の上にTiNなどの金属化合物膜をキャップしてアニールすることによって、シリサイド膜形成時に酸素と反応して絶縁膜を形成してしまうことを防止する技術がある。この場合、酸素とNiが反応して凹凸のある絶縁膜が形成されるのを防ぐために、TiNが使用されている。

凹凸が小さいとNiSi膜とソース／ドレイン拡散層の接合までの距離が長くなるので、接合リークを抑制できるとされている。他にキャップ膜
5 としてはTiC、TiW、TiB、WB₂、WC、BN、AlN、Mg₃N₂、CaN、Ge₃N₄、Ta₂N₅、NbNi₂、VB₂、VC、ZrN、ZrBなどが示されている（特開平7-38104号公報参照）。

また従来技術では、NiSiはシリサイド材料中でも非常に酸化され易くNiSi膜とSi基板との界面領域には凹凸が大きく形成され、接合
10 リークが生じるという問題があることが指摘されている。

この場合、Ni膜上にキャップ膜としてTiN膜をスパッタし、かつこれを熱処理することによりNiSi膜の表面を窒化させる提案がなされている。これによってNiSiが酸化されるのを防ぎ、凹凸の形成を抑制することを目的としている。

15 しかし、TiNをNi上に堆積して形成したNiSi上の窒化膜は薄い
ため、バリア性を長時間保つことは難しいという問題がある。

そこで窒素ガスを添加した混合ガス（2.5～10%）雰囲気中でシリ
サイド膜を形成することにより、シリサイド膜のラフネスを40nm以下、
粒径200nm以上とする提案がある。さらにNi上にTi、W、TiN
20 x、WNxのうち一つをキャップすることが望ましいとする。

この場合、窒素ガスを含まないアルゴンガスのみでNiをスパッタし、
続いてTiNのキャップ膜をスパッタした後、NイオンをNi膜中にイオン
注入することによってNi膜中にNを添加してもよいということが示
されている（特開平9-153616号公報参照）。

25 また、従来技術として半導体装置とその製造方法が開示され、第一金
属：Co、Ni、Pt又はPdと、第二金属：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta又はCrの組合せが記述されている。実施例では、Co-Tiの
組合せがある。

コバルトは、チタンに比べてシリコン酸化膜を還元させる能力が低く、コバルトを堆積する際にシリコン基板やポリシリコン膜表面に存在する自然酸化膜が存在する場合はシリサイド反応が阻害される。さらに耐熱性がチタニウムシリサイド膜より劣り、シリサイドプロセス終了後の層間膜用のシリコン酸化膜の堆積時の熱で、コバルトダイシリサイド (CoSi_2) 膜が凝集して抵抗が上昇してしまう問題があるということが示されている (特開平 11-204791 号公報 (USP 5989988) 参照)。

また、従来技術として、「半導体装置の製造方法」の開示があり、シリサイド形成の際のオーバーグロースによる短絡を防止するために、コバルトあるいはニッケルにチタン、ジルコニウム、タンタル、モリブデン、ニオブ、ハフニウム及びタングステンより選択された金属との非晶質合金層を形成する技術が示されている。この場合、コバルトの含有量 50~75 at%, Ni40Zr60 の実施例があるが、非晶質膜とするために合金の含有量が多い (特開平 5-94966 号公報参照)。

上記のように、開示されている従来技術については、いずれも成膜プロセスに関するものでありスパッタリングターゲットに関するものではない。また、従来の高純度ニッケルとしては、ガス成分を除いて ~4N 程度であり酸素は 100 ppm 程度と高いものであった。

このような従来のニッケルを基としたニッケル合金ターゲットを作製したところ、塑性加工性が悪く品質の良いターゲットを作製することが出来なかった。またスパッタの際にパーティクルが多く、ユニフォーミティも良くないという問題があった。

発明の開示

本発明は、熱的に安定なシリサイド（NiSi）膜の形成が可能であり、
5 膜の凝集や過剰なシリサイド化が起り難く、またスパッタ膜の形成に際してパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティも良好であり、さらにターゲットへの塑性加工性に富む、特にゲート電極材料（薄膜）の製造に有用なニッケル合金スパッタリングターゲット及びその製造技術を提供することを目的としたものである。

10 上記問題点を解決するため、高純度ニッケルに特殊な金属元素を添加することにより、熱的に安定したシリサイド（NiSi）成膜が可能であり、スパッタリングの際にパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティも良好であり、さらに塑性加工性に富むターゲットを製造できるとの知見を得た。

15 この知見に基づき、本発明は

1. ニッケルにタンタルを0.5～10at%含有することを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット
2. ニッケルにタンタルを1～5at%含有することを特徴とするニッケル合金スパッタリングターゲット
- 20 3. ガス成分を除く不可避不純物が100wtppm以下であることを特徴とする上記1～2に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
4. ガス成分を除く不可避不純物が10wtppm以下であることを特徴とする上記1～2に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
5. 酸素が50wtppm以下、窒素、水素及び炭素がそれぞれ10wt
25 ppm以下であることを特徴とする上記1～4のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
6. 酸素が10wtppm以下であることを特徴とする上記1～5のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット

7. ターゲット面内方向の初透磁率が50以上であることを特徴とする上記1～6のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
- 5 8. ターゲット面内方向の初磁化曲線上の最大透磁率が100以上であることを特徴とする上記1～7のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
9. ターゲットの平均結晶粒径が80 μm 以下であることを特徴とする上記1～8に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット
- 10 10. 再結晶温度 $\sim 950^{\circ}\text{C}$ で最終熱処理を行うことを特徴とする上記1～9のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲットの製造方法
- を提供するものである。

15 発明の実施の形態

本発明のターゲットは、粗Ni ($\sim 4\text{N}$ 程度)を電解精製にて、金属不純物成分を除去したのち、EB溶解にてさらに精製して高純度ニッケルインゴットとし、このインゴットと高純度タンタルを真空溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製する。

- 20 真空溶解に際しては、水冷銅製坩堝を用いたコールドクルーシブル溶解法が適している。この合金インゴットを鍛造、圧延などの工程で板状にして、最終的に再結晶温度(約 500°C) $\sim 950^{\circ}\text{C}$ で熱処理することによりターゲットを作製する。この代表的な高純度ニッケルターゲットの分析値を表1に示す。

表 1

元素	(wtppm)	元素	(wtppm)
Li	<0.001	Ag	<0.01
Be	<0.001	Cd	<0.01
B	0.02	In	<0.05
F	<0.01	Sn	0.2
Na	<0.01	Sb	<0.01
Mg	0.57	Te	<0.01
Al	0.14	I	<0.01
Si	2.7	Cs	<0.01
P	<0.01	Ba	<0.005
S	0.02	La	<0.005
Cl	<0.01	Ce	<0.005
K	<0.01	Pr	<0.005
Ca	<0.01	Nd	<0.005
Sc	<0.001	Sm	<0.005
Ti	0.24	Eu	<0.005
V	0.01	Gd	<0.005
Cr	0.02	Tb	<0.005
Mn	0.12	Dy	<0.005
Fe	1	Ho	<0.005
Co	0.66	Er	<0.005
Ni	Matrix	Tm	<0.005
Cu	0.13	Yb	<0.005
Zn	<0.01	Lu	<0.005
Ga	<0.01	Hf	<0.01
Ge	<0.05	Ta	10.01
As	<0.01	W	0.02
Se	<0.01	Re	<0.01
Br	<0.05	Os	<0.01
Rb	<0.005	Ir	<0.01
Sr	<0.005	Pt	0.07
Y	<0.005	Au	<0.01
Zr	<0.01	Hg	<0.01
Nb	0.2	Tl	<0.01
Mo	0.03	Pb	0.04
Ru	<0.01	Bi	<0.005
Rh	<0.01	Th	<0.0001
Pd	<0.01	U	<0.0001
		H	<10
		C	<10
		N	<10
		O	<10

注：H, C, N, OとTaを除いてGDMS分析による

注：Taはwt %である

注：<は測定限界以下を意味する

タンタルの添加量は0.5～10 at%、より好ましくは1～5 at%とする。添加量が少なすぎると、ニッケル合金層の熱安定が向上しない。
5 添加量が多すぎると、膜抵抗が大きくなりすぎて適当でないばかりか、金属間化合物の量が多くなり塑性加工が困難となって、スパッタ時のパーティクルも多くなるという問題がある。

本発明のタンタル添加ニッケル合金を用いてスパッタリングし、さらにこのスパッタ成膜を窒素雰囲気中で加熱した後、XRD回折法により結晶
10 構造の変化温度を測定したところ、タンタルの添加により50～90°Cの相変化温度が向上し、明らかな熱安定性が確認できた。

スパッタリングの際のパーティクル発生を減少させ、ユニフォーミティを良好にするために、ガス成分を除く不可避不純物を100 wt ppm以下とすることが望ましい。より好ましくはガス成分を除く不可避不純物を
15 10 wt ppm以下とする。

また、ガス成分もパーティクル発生を増加させる要因となるので、酸素50 wt ppm以下、より好ましくは10 wt ppm以下、窒素、水素及び炭素をそれぞれ10 wt ppm以下とするのが望ましい。

ターゲットの初透磁率が50以上（好ましくは100程度）、さらには
20 最大透磁率100以上にすることがスパッタ特性に対して重要である。

再結晶温度以上（約500°C）～950°Cで最終熱処理を行い実質的な再結晶組織とする。熱処理温度が500°C未満であると十分な再結晶組織が得られない。また、透磁率及び最大透磁率の向上も無い。

本発明のターゲットにおいては、多少の未再結晶の存在は特性に影響し
25 ないが、多量の存在は好ましくない。ターゲットの平均結晶粒径が80 µm以下であることが望ましい。

950°Cを超える最終熱処理は、平均結晶粒径を粗大化させるので好ましくない。平均結晶粒径が粗大化すると、結晶粒径のばらつきが大きくなり、ユニフォーミティの低下となる。

実施例及び比較例

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

(実施例 1 - 1 ~ 実施例 3 - 2)

粗 Ni (~ 4 N 程度) を電解精製にて、金属不純物成分を除去したのち、EB 溶解にてさらに精製して高純度ニッケルインゴットとし、このインゴットと高純度タンタルを真空溶解して高純度ニッケル合金インゴットを作製した。真空溶解に際しては、水冷銅製坩堝を用いたコールドクルーシブル溶解法を用いた。

この合金インゴットを鍛造、圧延などの工程で板状にして、最終的に 500 ~ 950 ° C で熱処理することによりターゲットを作製した。

ターゲットの製造条件である Ta 量、純度、酸素含有量、熱処理温度の条件並びにターゲット及び成膜特性である初透磁率、最大透磁率、平均結晶粒径、結晶粒径のばらつき、パーティクル量、ユニフォーミティを表 2 に示す。

表 2 に示すように、実施例 1 シリーズは Ta 量が 1.68 at %、実施例 2 シリーズは Ta 量が 3.48 at %、実施例 3 シリーズは Ta 量が 7.50 at % である。

表 2

	Ta量 (at%)	純度	酸素 (wt ppm)	熱処理条件 (°C) × 1 hr	初透磁率	最大透磁率	平均粒径 (μ m)	ばらつき (%)	パーティクル (0.3 μm以上 / in ²)	ユニフォーム ティ (%、3σ)
実施例 1-1	1.68	5 N	35	500	62	103	未再結晶あり	-	23	8
実施例 1-2	1.68	5 N	25	600	103	142	未再結晶あり	-	18	11
実施例 1-3	1.68	5 N	<10	650	121	165	17.3	9.6	15	7
比較例 1-1	1.68	3 N 5	80	650	118	161	7.1	8.2	113	5
比較例 1-2	1.68	4 N	75	650	115	167	8.5	7.6	103	3
比較例 1-3	1.68	5 N	<10	300	18	47	再結晶しない	-	20	7
比較例 1-4	1.68	5 N	<10	450	23	63	未再結晶あり	-	18	18
比較例 1-5	1.68	5 N	<10	1000	141	189	244	57	15	14
実施例 2-1	3.48	5 N	<10	750	67	118	未再結晶あり	-	17	11
実施例 2-2	3.48	5 N	<10	800	102	156	12.7	18	9	6
実施例 2-3	3.48	5 N	<10	850	112	163	53.2	21	12	13
実施例 2-4	3.48	5 N	<10	930	121	165	73.4	27	15	11
比較例 2-1	3.48	3 N 5	<10	300	11	29	再結晶しない	-	47	8
比較例 2-2	3.48	4 N	<10	650	16	59	未再結晶あり	-	55	21
比較例 2-3	3.48	5 N	<10	1050	125	166	153	43	16	23
比較例 2-4	3.48	5 N	<10	1150	124	172	146	51	19	27
実施例 3-1	7.50	5 N	<10	900	67	123	46	11	37	15
実施例 3-2	7.50	5 N	<10	950	75	131	68	19	42	13
比較例 3-1	7.50	5 N	<10	600	13	41	未再結晶あり	-	43	26
比較例 3-2	7.50	5 N	<10	1250	81	135	213	33	51	21

Ta量、純度、酸素含有量、熱処理温度の条件が本発明の範囲にある実施例1-1~1-3、実施例2-1~2-4、実施例3-1~3-2は、
5 初透磁率50以上、最大透磁率100以上、平均結晶粒径80 μ m以下、結晶粒径のばらつきが小さく、パーティクル量(0.3 μ m以上/in²)も少なく、ユニフォーミティ(%、3 σ)も小さな値となっている。

そして、本実施例のタンタル添加ニッケル合金を用いてスパッタリングし、さらにこのスパッタ成膜を窒素雰囲気中で加熱した後、XRD回折法
10 により結晶構造の変化温度を測定したところ、タンタルの添加により50~90°Cの相変化温度が向上した。これによって、明らかな熱安定性が確認できた。

なお、実施例1-1、実施例1-2、実施例2-1については、熱処理温度がやや低いために、未再結晶組織があったが、存在量が少ないために、
15 特性に影響を与えることはなかった。

(比較例1-1~3-2)

上記実施例と製造工程は同様とし、Ta添加量は同一であるが、表2に示すように純度、酸素含有量、熱処理温度の条件を変えてターゲットを製造した。これによるターゲット及び成膜特性である初透磁率、最大透磁
20 率、平均結晶粒径、結晶粒径のばらつき、パーティクル量、ユニフォーミティを測定及び観察した。

なお、実施例と同様に、比較例1シリーズはTa量が1.68at%、比較例2シリーズはTa量が3.48at%、比較例3シリーズはTa量が7.50at%である。

25 この結果、比較例1-1及び1-2は酸素量が多く、純度が低いために、パーティクルの発生が多いという問題があった。比較例1-3及び1-4については熱処理温度が低く過ぎるため、初透磁率及び最大透磁率の向上がなく、また再結晶しないか又は未再結晶組織が多量に存在した。

比較例 1 - 5 は最終熱処理温度が高すぎ、平均結晶粒径が粗大化し、ばらつきが大きくなり、ユニフォーミティが悪化した。

- 5 比較例 2 - 1 及び比較例 2 - 2 は純度が低く、熱処理温度が低く過ぎるため、初透磁率及び最大透磁率の向上がなく、また再結晶していないか又は未再結晶組織が多量に存在した。パーティクルの発生も多い。

比較例 2 - 3 及び 2 - 4 は最終熱処理温度が高すぎ、平均結晶粒径が粗大化し、ばらつきが大きくなり、ユニフォーミティが悪化した。

- 10 比較例 3 - 1 は熱処理温度が低く、初透磁率及び最大透磁率の向上がない。また未再結晶組織が多量に存在し、パーティクルの発生も多かった。

比較例 3 - 2 は最終熱処理温度が高すぎ、平均結晶粒径が粗大化し、ばらつきが大きくなり、ユニフォーミティが悪化した。

15 発明の効果

- 以上に示すように、ニッケルにタンタルを所定量含有するニッケル合金スパッタリングターゲットは、熱的に安定なシリサイド (NiSi) 膜の形成が可能であり、膜の凝集や過剰なシリサイド化が起り難く、またスパッタ膜の形成に際してパーティクルの発生が少なく、ユニフォーミティ
- 20 も良好であり、さらにターゲットへの塑性加工性に富む、特にゲート電極材料 (薄膜) の製造に有用なニッケル合金スパッタリングターゲットを提供できるという著しい効果を有する。

請 求 の 範 囲

- 5 1. ニッケルにタンタルを0.5～10 at %含有することを特徴とする
ニッケル合金スパッタリングターゲット。
2. ニッケルにタンタルを1～5 at %含有することを特徴とするニッケ
ル合金スパッタリングターゲット。
3. ガス成分を除く不可避不純物が100 wt ppm以下であることを特
10 徴とする請求の範囲第1項～第2項に記載のニッケル合金スパッタリング
ターゲット。
4. ガス成分を除く不可避不純物が10 wt ppm以下であることを特徴
とする請求の範囲第1項～第2項に記載のニッケル合金スパッタリング
ターゲット。
- 15 5. 酸素が50 wt ppm以下、窒素、水素及び炭素がそれぞれ10 wt
ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のそれぞれ
に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。
6. 酸素が10 wt ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項
～第5項のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。
- 20 7. ターゲット面内方向の初透磁率が50以上であることを特徴とする請
求の範囲第1項～第6項のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリング
ターゲット。
8. ターゲット面内方向の初磁化曲線上の最大透磁率が100以上である
ことを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のそれぞれに記載のニッケル
25 合金スパッタリングターゲット。
9. ターゲットの平均結晶粒径が80 μ m以下であることを特徴とする請
求の範囲第1項～第8項に記載のニッケル合金スパッタリングターゲット。

10. 再結晶温度 $\sim 950^{\circ}\text{C}$ で最終熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のそれぞれに記載のニッケル合金スパッタリング
- 5 ターゲットの製造方法。

補正書の請求の範囲

[2004年3月4日 (04. 03. 04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
1-10は補正された；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) タンタルを 0. 5 ~ 1 0 a t % 含有し、残部ニッケルであることを特徴とするゲート電極材用ニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。
2. (補正後) タンタルを 1 ~ 5 a t % 含有し、残部ニッケルであることを特徴とするゲート電極材用ニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。
3. (補正後) ガス成分を除く不可避不純物が 1 0 0 w t p p m 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 2 項に記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。
4. (補正後) ガス成分を除く不可避不純物が 1 0 w t p p m 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 2 項に記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。
5. (補正後) 酸素が 5 0 w t p p m 以下、窒素、水素及び炭素がそれぞれ 1 0 w t p p m 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 4 項のそれぞれに記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。
6. (補正後) 酸素が 1 0 w t p p m 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 5 項のそれぞれに記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。
7. (補正後) ターゲット面内方向の初透磁率が 5 0 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 6 項のそれぞれに記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。
8. (補正後) ターゲット面内方向の初磁化曲線上の最大透磁率が 1 0 0 以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 7 項のそれぞれに記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。

9. (補正後) ターゲットの平均結晶粒径が $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第8項に記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲット。

10. (補正後) 再結晶温度 $\sim 950^{\circ}\text{C}$ で最終熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のそれぞれに記載のニッケル-タンタル合金スパッタリングターゲットの製造方法。